

正



2000R  
2000R  
2000R

優先権 主張 (国名・出願日・出願番号)

(1) アメリカ合衆国 1974年11月19日  
特許出願第 525145号

(金4000円)

特 許 願 (特許法第38条  
但書の規定によ  
る特許出願)

昭和50年11月17日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

シール用組成物およびそれを使用されるプライマー組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者

住 所 (居所) アメリカ合衆国ミシガン州49221,  
アドリアン, シヤディレーン5543番  
氏 名 アル・ラスキン・ブライアント (ほか1名)

4. 特許出願人

住 所 (居所) アメリカ合衆国ニューヨーク州10036,  
ニューヨーク市, アベニュー・オブ・ジ・アメリカズ1133番  
氏 名 (名称) インモント・コーポレーション

代表者 追克

国 籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

居 所 東京都中央区日本橋/丁目7番/7号日本橋東海ビル  
氏 名 弁護士 松方正安

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 / 通 (3) 優先権証明書 / 通

(2) 委 任 状 2通 (添付) (4) 願 書 原本 / 形式 1通  
50 138026

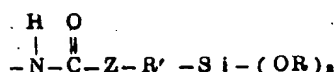
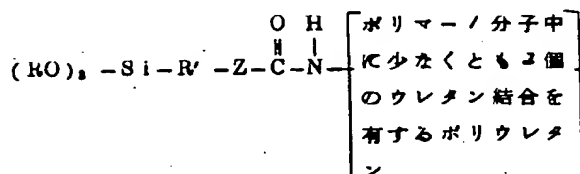
明 細 書

1. 発明の名称

シール用組成物およびそれを使用されるプライマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a)式



を有する末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタンポリマー (式中Rは1~6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基よりなる群から選ばれた二価の架橋基であり、Zは-S-および-NR'- (式中R'は水素または1~6炭素原子の低級アルキル基である)

①9 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 51-73561

④3公開日 昭51.(1976)6.25

②1特願昭 50-138026

②2出願日 昭50.(1975)11.17

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6692 48

7107 47

7160 45

7160 45

⑤2日本分類

25(1)F8

26(5)G02

25(1)D52

25(1)A271.21

⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C09K 3/10//

C08G 18/83

C08L 75/04

C08K 5/54

よりなる群から選ばれた基である)と、

(b) 少量のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

との配合物であるブレポリマーよりなるシール用組成物。

(2) 重量基準で5~35%の塩素化ゴム、2~20%のカーボンブラック、α1~20%のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、α1~20%のγ-(3',5'-ジ-1-ブチル-2'-ヒドロキシ)フエニル-5-クロルベンゾトリアゾール紫外線遮蔽剤、20~80%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の25~200%の塩素化ゴム用ポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるガラス用プライマー組成物。

(3) 重量基準で5~35%の塩素化ゴム、2~20%のカーボンブラック、α1~20%のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、20~80%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の25~200

の塩素化ゴム用のモノマー性またはポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるアクリル系ラツカーを塗装した鋼用のプライマー組成物。  
3発明の詳細な説明

本発明はキュア速度を向上させた、末端にケイ素を有する室温キュア可能な有機シール用組成物およびこのシール用組成物に使用される金属用およびガラス用プライマー組成物に関する。本発明のシール用組成物は自動車その他に急速キュアリングシール材として使用される。これらのシール材は風よけを自動車の車体に固定するときのような、ガラスを金属にシールするのに特に有用である。

本発明に関連する従来技術は米国特許第3,632,557号明細書に充分に記載されていると思われるので、この特許明細書を本発明の参照文献として引用する。

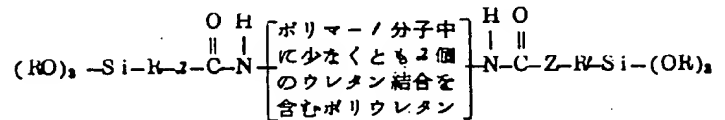
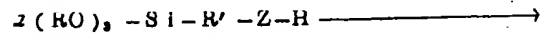
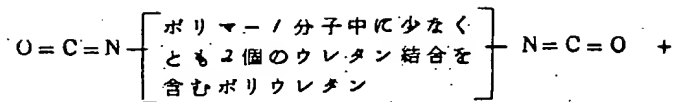
この特許明細書は加硫加能な末端にケイ素を有する有機ポリマーを記載している。このポリマーの構造および製法に図式によつて次の如くに表わ

ーアミノプロピルトリメトキシシランを配合することによつて、著しく速いキュア速度をもつシール用組成物が得られることを見出した。ポリマーの重量基準で約0.5〜2.0%の量が特に効果的であることがわかつた。

自動車の風よけガラス用シール材に要求されるキュア速度の一例として、大きな自動車製造会社の一社はシール材を取付けてから6時間以内に少なくとも394 kg/cm<sup>2</sup> (56 psi) のへき開強さを必要としている。前述の米国特許明細書に記載されている組成物を使用するときのキュア速度は6時間以内に0.95〜2.11 kg/cm<sup>2</sup> (1.4〜3.0 psi)、典型的には約1.76 kg/cm<sup>2</sup> (2.5 psi) となる。これに対して、本発明のシール用組成物は3.5時間のキュアリング時間で394 kg/cm<sup>2</sup> (56 psi) のへき開強さを示す。この試験に使用したへき開試験は補遺の項に説明してある。

本出願人は、ポリマーを被覆するために前述の有機ポリマーシール用組成物に使用されるオルガノケイ素化合物がγ-アミノプロピルトリメトキ

すことができる。



式中Rは1〜6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基からなる群から選んだ二価の架橋基であり、Zは-S-および-NR'- (式中R'は水素または1〜6炭素原子の低級アルキル基である) からなる群から選んだ基である。

本出願人は、これらのポリマーが自動車の風よけに使用するシール材に要求されるキュアリング速度をもたないという不利をもつことを見出した。

本出願人は前述の従来技術として既知の加硫可能なポリマーに少量のN-(β-アミノエチル、γ-

シランであり、またシール用組成物に使用されるシラノールキュア用触媒の量がポリマー重量基準で0.1%を超えないときに、特に好結果が得られることを見出した。好適なシラノール縮合キュアリング触媒はジブチルスズジアセテートである。ポリマーの重量基準で約0.5〜2.0%の量のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが自動車の風防ガラスシール材に特に要求されている次の仕様を満足させるのに必要なことがわかつた。

キュアリング速度：施工後6時間で少なくとも

394 kg/cm<sup>2</sup> (56 psi) のへき開強さ

接着力：長時間の耐候試験後に優秀な接着力を

失わないこと

臭気：不快な臭気のないこと

6ヶ月の老化試験の前後の粘度：450〜850

の範囲内のK値

シール材のたれ落ちがないこと

かたさ：シヨアAのかたさが6.5以下であること

これらの仕様に対する各種試験の説明は本明細書の

補遺の項に記載した。

本発明の典型的なシール用組成物の製造法を次の実施例で述べる。

#### 実施例 1

米国特許才 3,632,557号明細書に記載のタイプのポリマーは次の如くに製造される。

A ニアックス PPG 2025 ワン (Niax PPG2025 ONE, ユニ オンカーバイド, コーポレーション から市販されている分子量 2000のポリエーテルジオール) ハイレン TM (Hylene TM, デュポンから市販されている 80 : 20 品位のトルエンジイソシア ネート)	2001.00g 204.00
水 酢 酸	0.55
ジブチルスズジアセテート	0.45
B 無水トルエン	110.00
C 無水トルエン	81.00
シラン A 1110 (ユニオン,	

	重量部	ポリマー重量 基準の%
実施例 1 のポリマー	106.00	-
無水カーボンブラック	40.00	37.74
チクシール A	1.55	1.46
ジブチルスズジ アセテート (DBTDA)	0.10	0.09
N-β-アミノ エチル-γ- アミノプロピルトリメトキシ シラン (A 1110)	1.00	0.94
合 計	148.65	

実施例 1 のポリマーとチクシール A (約 5.5% のヒマシワックスおよび 4.2% の石綿よりなるザベーカー・カスター・オイル・カンパニーから市販されているレオロジー改良剤) とを二重プラネタリーミキサーに加え、3~4 分間混合する。次に DBTDA を加えて、3~5 分間混合する。次にトリメトキシシラン化合物を加えて、約 5 分間混合する。最後にカーボンブラックを加え、生成する混合物を水銀柱 3.5 / mm (1.5 インチ) の減圧で 3 / 4 ~ 1 時間混合する。すべての混合は無水

カーバイド・コーポレーションか  
ら市販されている γ-アミノプロ  
ピルトリメトキシシラン)

68.30
D 無水メタノール
273.00

合 計 2738.30g

A を無水条件で 68.3℃ (150°F) に加熱し、68.3℃ に 55 分間保つてから、B を加える。それ以後 45 分間にわたつて温度を徐々に下げて、40.6℃ (105°F) にする。約 40.6℃ での加熱をさらに 2.25 時間続けてから、C を加える。次の 2.25 時間、にわたつて、温度を 65.6~73.9℃ (150~165°F) に保ち NCO が完全にないことをチェックする。生成物を D と短時間連続加熱してから放置してアワを浮きあがらせて脱気を行ない、最後に冷却する。

#### 実施例 2

シール材を次の如くに製造した。

の条件で行ない、生成シール材は減圧のまま 10~15 分間放冷し、次に減圧シールを破り、シール材を無水条件で包装する。

次の諸性質は実施例 2 に従つて作つたシール材の代表的なサンプルを試験することによつて得られたものである。

キュアリング速度: 3.5 時間で 394 kg/cm<sup>2</sup> (56 psi) のへき開強さ

接着性: 耐候試験機で 87.8℃ (190°F) で 1500 時間試験後優秀な接着性

臭気: 不快臭なし

35℃ (95°F) で老化試験したときの粘度 (K

値: 新しいシール材: 624、30 日間の老化試験後: 660、6 個月間の老化試験後: 718

シール材のたれ落ち: なし

かたさ: 63

本発明のシール材は正常の条件でもシール材としての性質および接着性を示すが、自動車用の風防用に使するとき、前述の顕著な性質を得るためには、次に述べるガラス用および金属用プライマ

ーを使用する必要がある。

#### ガラス用プライマー

塩素化ゴム 5 ~ 35 重量%

フーネス系のカーボンブラック 2 ~ 20 重量%

シラン A-1120 (実施例 2 参照) 0.1 ~ 2.0 重量%

チヌビン 327 (Tinuvin 327、0.1 ~ 2.0 重量%

2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-  
ヒドロキシフェニル)-5-クロル  
ベンゾトリアゾール、Ciba-Geigy 公  
り市販)

塩素化ゴム用の普通の無水溶媒 20 ~ 80 重量%

塩素化ゴム用の通常の可塑剤： 使用塩素化ゴム量  
の 25 ~ 200 重量%

ガラス用プライマーに使用される塩素化ゴムは塩素含有量 64 ~ 65%、分子量 5,000 ~ 20,000 のゴムでなければならない。この種のゴムの化学および分子構造は「トレタイズ・イン・コーティングス」[Myers and Long: Treatise in Coatings, Vol. 1, Part 1 (Dekker, 1967)]

#### 重量%範囲

アロブレン X-20 塩素化ゴム	15 ~ 20 %
パラプレックス G-56 可塑剤	15 ~ 20 %
スターリング R (Sterling R) カー ボンブラック	4 ~ 10 %
シラン A-1120	0.5 ~ 1.0 %
チヌビン 327 紫外線遮断剤	1 ~ 2 %
無水トルエン	50 ~ 60 %

100 %

#### アクリル系ラッカー塗装鋼に対する金属用プライマー

金属用プライマーは広義に見て広義のガラス用プライマー組成物と同一であるが、次の例外をともなう。

- (1) 紫外線遮断剤を省略する。
- (2) 可塑剤としてジイソデシル フタレートのような塩素化ゴムに対する従来のモノマー性可塑剤が好ましい。しかしながら、ガラス用プライマーの場合に述べたポリマー性の可塑剤もまた使用できる。

に説明されている。この種のゴムは ICI からたとえばアロブレン (Alloprene X-20) という商品名で、またヘルキュレスからパーロン (Parlon) という商品名で入手できる。5, 10, 20 または 125 のような粘度の品種を使用できるが、20 の品種のものが好ましい。

塩素ゴム用として従来使用されている無水の芳香族溶媒をガラス用プライマーの溶媒として使用することができる。含水溶媒であると、シランが加水分解されて破壊されるので、使用溶媒は無水でなければならない。

ガラス用プライマーに使用される可塑剤は塩素化ゴムと両立し得るポリマー性ポリエステル可塑剤からなる群から選ばなければならない。この群の可塑剤はこの技術分野でよく知られている。ローム・アンド・ハースから市販されているポリマー性ポリエステル可塑剤であるパラプレックス (Paraplex) G-56 が好ましい。

好適なガラス用プライマーは次の組成をもつ。

好適な金属用プライマーの組成を次に示す。

#### 重量%範囲

アロブレン X-20 塩素化ゴム	15 ~ 23 %
ジイソデシルフタレート可塑剤	5 ~ 15 %
スターリング R カーボンブラック	2 ~ 5 %
シラン A-1120	0.5 ~ 1.0 %
無水トルエン	60 ~ 70 %
	100 %

プライマーおよびシール材の通常の使用方法では風防ガラスの周囲にガラス用プライマーをブラシで塗布し、数分間プライマーを空気乾燥し、次にプライマーを塗布した部分にシール材のビードを置く。アクリル系のラッカーで塗装した車体の鋼に金属用プライマーをブラシで塗装し、数分間乾燥させる。風防ガラス上のシール材のビードを車体鋼板に押しつける。

前述の如く塗布された本発明のシール材の接着性はシール材を使用している自動車の屋根の強度（圧力に対する強度）と実質的に寄与することが立証された。

実施例2のシール材のキュア速度および強さに  
およぼすN-β-アミノエチル-γ-アミノプロ  
ピルトリメトキシシランA-1/120の影響を  
を表に示す。

A-1/120の 重量(ポリマ ー重量基準)	へき開強さ kg/cm <sup>2</sup>	
	経過時間	
	35時間	48時間
0	235(5psi)	1406(200psi)
0.5	408(58°)	2046(291°)
1.0	422(60°)	2292(326°)
1.7	436(62°)	2763(393°)
2.0	422(60°)	2742(390°)

本発明のシール材はまた充填剤、増粘剤、レオ  
ロジー改良剤、紫外線遮蔽剤のような従来使用さ  
れているシール材添加剤を含むことができる。本  
明細書の実施例のカーボンブラックは、本発明を  
広範囲に解釈すれば必ずしも必要ではないが、前  
述の自動車の風防用に必要を特定の粘り、すり落  
ちない性質およびかたさを得るために必要である。

ノプロピルトリメトキシシランを使用するとき、  
RはCH<sub>3</sub>であり、WはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>であり、ZはNHで  
ある。

本明細書では大部分が自動車の風防用シール材  
に要求される性質を得ることに関連して説明され  
ているが、この技術分野の専門家には、これより  
苛酷でない用途のシール材が本発明で特定した範  
囲外でなし得ることが明らかである。

#### 補遺 試験法

##### キュア速度(へき開強さ)

アクリル系のラッカーを塗布し、プライマーを  
塗布した板金の上に10/160×640(4°×  
1/4")のビードを押出し、その上に別の板金をの  
せる。接合した両方の板金をビードの平面に直角  
な平面内で引張る。

##### 粘り

シール材20gがP<sub>1</sub>=422kg/cm<sup>2</sup>(60psi)  
およびP<sub>2</sub>=211kg/cm<sup>2</sup>(30psi)の圧力でそ  
れぞれ2640(2104°)のオリフィスを流  
出するのに要する時間t<sub>1</sub>およびt<sub>2</sub>を測定し、t<sub>1</sub>

同様にテフサシールAレオロジー改良剤も本発明  
の広義の範囲には必ずしも必要ではないが風防  
用シール材に特に要求されるすり落ちない性質お  
よび粘りを得るために必要である。所定の性質を  
得るために必要なこれらの材料の有効量の決定は  
この分野の技術者の技術の範囲内でなし得ること  
である。

ジブチルスズジアセテートのようなシラノール  
縮合触媒をポリマーの重量基準で0.5以上の量  
で使用するときには、シール材の接合性は経時的  
に劣化する。

A-1/120の代りに、これと替わって深い関  
係にあるγ-アミノプロピルトリメトキシシラン  
A-1/110を使用すると、かなり長いキュア時  
間を要する。たとえば294kg/cm<sup>2</sup>(56psi)  
のへき開強さになるまでの所要時間はA-1/120  
を使用するときの325時間に対してA-1/110  
の場合には8時を要する。

前記米国特許明細書記載の同記戻でポリマー  
を破断する適当なオルガノケイ素化合物γ-アミ

およびK値を求める次の式

$$K = P \times t^n$$

$$n = \frac{\log P_1 - \log P_2}{\log t_1 - \log t_2}$$

に代入することによって決定される。

すり落ちまたはたれ落ち

断面が640×640(1/4×1/4")のシ  
ール材のビードをガラス板につけ、板を垂直に立  
ててキュアさせる。シール材は下方に作動または  
すり落ちまたはたれ落してはならず、もとの位置に  
とどまっていなければならない。

かたさ

キュアしたシール材のかたさはショアA-2の  
硬度計によって測定される。

本発明の実施態様は次の如く要約される。

- (1) 少量がポリマー重量基準で約0.5~2.0g  
である特許請求の範囲(1)に記載の組成物。
- (2) 組成物がさらに従来使用されているシラノ  
ール縮合触媒を含む前記(1)記載の組成物。

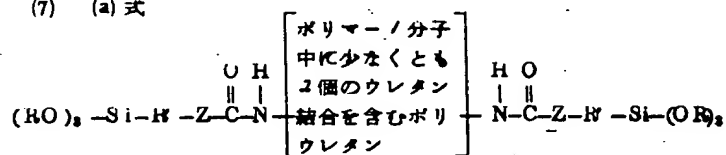
(3) 触媒がポリマーの重量の約 $\alpha$  / 以下の量で使用される前記(2)記載の組成物。

(4) 触媒がジブチルスズジアセテートである前記(3)記載の組成物。

(5) Rが $\text{CH}_3$ であり、R'が $\text{C}_6\text{H}_5$ であり、ZがNHである前記(4)記載の組成物。

(6) 該組成物が6時間のモイストキュア-キュアリング後少なくとも $394 \text{ kg/cm}^2$  (56 psi)のへき開強度を出し、 $450 \sim 850$ のK値で示される粘度を有し、また該組成物がさらに無水カーボンブラックおよび石綿とヒマシワックスとからなるレオロジー改良剤の有効量を含む前記(5)記載の組成物。

(7) (a)式



を有する、末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタン〔式中Rは1～6炭素原子の低級アルキ

5,000～20,000の分子量を有する塩素化ゴム15～20重量%、ポリマー性ポリエステル可塑剤15～20重量%、カーボンブラック4～10重量%、シラン $\alpha$ 5～1.0重量%、紫外線遮光剤1～2重量%、および無水トルエン50～60重量%よりなる特許請求の範囲(2)記載の組成物。15

14 64～65%の塩素含有率まで塩素化し、5,000～20,000の分子量を有する塩素化ゴム15～23重量%、ジイソデシルフタレート可塑剤5～15重量%、カーボンブラック2～5重量%、および無水トルエン60～70重量%よりなる特許請求の範囲(3)記載の組成物。

15 (a)ガラス表面、(b)金属表面および(c)シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある特許請求の範囲(1)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

16 (a)ガラス表面、(b)金属表面および(c)シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある前記(6)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

ル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基とからなる群から選ばれた二価の架橋基であり、Zは- $\text{O}$ -および $\text{-NR}''$  (式中R''は水素または1～6炭素原子の低級アルキル基である)よりなる群から選んだ基である)と、

(b) 少量のN- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランとを混合することよりなる急速キュアリングシール用組成物の製造法。

(8) 少量が約 $\alpha$ 5～20%である前記(7)記載の方法。

(9) 従来使用されているシラノール縮合触媒をもまた混合する前記(8)記載の方法。

10 該触媒がポリマーの重量基準で約 $\alpha$  / 重量%以下の量で混合する前記(9)記載の方法。

11 触媒がジブチルスズジアセテートである前記(10)記載の方法。

12 Rが $\text{CH}_3$ であり、R'が $\text{C}_6\text{H}_5$ であり、ZがNHである前記(11)記載の方法。

13 64～65%の塩素含有率まで塩素化し、

17 金属表面が通常のペイントで塗装された自動車車体であり、ガラスおよび金属表面にプライマーを塗装した前記(16)記載の積層製品。

18 使用されるガラス用プライマーが特許請求の範囲(2)に記載された組成物である前記(17)記載の積層製品。

19 使用されるガラス用プライマーが前記(13)に記載の組成物である前記(17)記載の積層製品。

20 使用される金属プライマーが特許請求の範囲(3)に記載の組成物である前記(17)記載の積層製品。

21 使用される金属用プライマーが前記(14)記載の組成物である前記(17)記載の積層製品。

復代理人 井理士 秋 沢 政 光

外2名

ズ 前記以外の発明者および復代理人

(1) 発明者

住 所(居所) アメリカ合衆国 オハイオ州43615, トレド;  
 バイックロフトドライブ5806番  
 氏 名 ジョセフ・オウガスト・ワイズ

(2) 復代理人

居 所 東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地  
 太洋ビル 電 話 (666) 6563

氏 名 (5792) 秋 沢 政 光

居 所 同 上

氏 名 (6724) 佐 竹 章

居 所 同 上

氏 名 (7031) 井 口 定 雄

